



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off nl gungsschrift  
10 DE 197 03 132 A 1

21 Aktenzeichen: 197 03 132.3  
22 Anmeldetag: 29. 1. 97  
43 Offenlegungstag: 30. 7. 98

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 L 101/02  
C 08 L 33/10  
C 08 L 33/08  
C 09 K 9/00  
C 08 F 20/00  
C 08 F 220/00  
// G11B 7/24

DE 197 03 132 A 1

71 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Berneth, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE; Claussen, Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 51379 Leverkusen, DE; Kostromine, Serguei, Dipl.-Chem. Dr., 53913 Swisttal, DE; Neigl, Ralf, Dipl.-Phys. Dr., 51373 Leverkusen, DE; Vedder, Hans-Joachim, Dipl.-Phys. Dr., 82178 Puchheim, DE

56 Entgegenhaltungen:  
US 55 43 267  
US 51 73 381  
EP 07 04 513  
WO 96 08 007  
Rapra-Abstract R:423922;  
Caplus-Abstract 1992:175578;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Photoadressierbare Seitengruppenpolymere mit hoher induzierbarer Doppelbrechung

57 Die Erfindung betrifft neue Seitenkettenpolymere, in denen durch Bestrahlung hohe optische Anisotropie erzeugt werden kann. Diese optische Anisotropie ist sehr thermostabil.

DE 197 03 132 A 1

Die Erfindung betrifft photoadressierbare Seitengruppenpolymere in denen sich durch Bestrahlung eine hohe Doppelbrechung induzieren läßt, so daß sie sich zur Herstellung von Bauelementen für die Speicherung optisch angebotener Information oder als optisch schaltbare Komponenten eignen.

Aus der Literatur sind verschiedene Polymere mit photochromen Gruppen bekannt; ihre besondere Eigenart ist, daß ihre optischen Eigenschaften wie Absorption, Emission, Reflexion, Doppelbrechung, Streuung lichtinduziert reversibel verändert werden können. Derartige Polymere haben eine spezielle verzweigte Struktur: An einem linearen Rückgrat sitzen – über als Abstandshalter wirkende Molekülteile verbunden – Seitengruppen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können. Beispiele dieser Art sind die Azobenzolgruppen enthaltenden Seitengruppenpolymeren gemäß US-PS 5 173 381.

In der letzten Zeit hat sich das Interesse der Fachwelt auf solche Seitengruppenpolymere gerichtet, die Seitengruppen unterschiedlicher Art tragen, von denen eine Art elektromagnetische Strahlung absorbieren kann, während die andere Art eine mesogene, formanisotrope Gruppe ist.

Flüssigkristalline Seitengruppenpolymere dieser Art werden z. B. in den US-PS 4 631 328 und 4 943 617 beschrieben. Filme aus diesen Polymeren sind im ungerichteten Zustand lichtstreuend und trüb; erst durch Ausrichtung werden diese Filme klar und transparent.

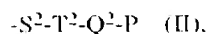
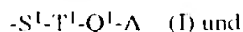
Aus den DE-OS 38 10 722 und 44 34 966 sind amorphe zur optischen Informationsspeicherung geeignete Polymere bekannt. Sie besitzen den technischen Vorteil, daß Filme aus diesen Polymeren sofort nach ihrer Herstellung gebrauchsfähige optische Eigenschaften aufweisen.

Während die Gruppen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können, in der Regel im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts absorbieren, besitzen die mesogenen Gruppen bislang bekannt gewordener Seitengruppenpolymere ein deutlich kurzwelligeres Absorptionsmaximum, vorzugsweise bei Wellenzahlen um  $33\,000\text{ cm}^{-1}$ ; die erreichbaren Doppelbrechungsänderungen liegen unter 0,1. Die bisher beschriebenen Verfahren zur Speicherung von Information durch Doppelbrechungsänderungen sind regelmäßig als reversibel beschrieben worden, d. h. daß mit einer durch Licht oder Wärme hervorgerufenen Temperaturerhöhung die gespeicherte Information wieder gelöscht werden kann; die Verwendung von Licht kann dabei den Vorteil der lokal begrenzten Löscharkeit bieten, weswegen diese Variante manchmal bevorzugt ist. Die prinzipielle Löscharkeit durch Zuführung von Energie in Form von Wärme beinhaltet natürlich gleichzeitig das Risiko mangelnder Thermostabilität der eingeschriebenen Information; in der Tat ist dies ein Nachteil des bislang bekannten Standes der Technik. Die bekannten Verbindungen dieser Art besitzen also den Nachteil, daß die eingeschriebenen Doppelbrechungen nicht temperaturstabil sind; bei höheren Temperaturen, insbesondere bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur, wird die Doppelbrechung schwächer und verschwindet schließlich ganz. Es besteht daher ein Bedarf an Informationsträgern, bei denen die Stabilität der eingeschriebenen Information möglichst temperaturunempfindlich ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß überlegene Seitenkettenpolymere dann entstehen, wenn man die Seitenketten so auswählt, daß ihre Absorptionsmaxima einen definierten Abstand voneinander aufweisen. In diese neuen Polymeren läßt sich mit Licht Information einschreiben, die hoch thermostabil ist.

Gegenstand der Erfindung sind also Polymere, die an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette Seitenketten unterschiedlicher Art tragen, die beide elektromagnetische Strahlung (mindestens für die eine Art: vorzugsweise der Wellenlänge des sichtbaren Lichts) absorbieren können mit der Maßgabe, daß die Absorptionsmaxima der unterschiedlichen Seitenketten mindestens 200, vorzugsweise mindestens 500, und maximal  $10\,000$ , vorzugsweise maximal  $9000\text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernt sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere tragen an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette davon abzweigende kovalent gebundene Seitengruppen der Formeln



worin

$S^1, S^2$  unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel oder  $\text{NR}^1$ ,

$R^1$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl,

$T^1, T^2$  unabhängig voneinander den Rest  $(\text{CH}_2)_n$ , der gegebenenfalls durch -O-,  $\text{NR}^1$ - oder  $\text{OSiR}^1_2\text{O-}$  unterbrochen und/oder gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

n die Zahlen 2, 3 oder 4,

$Q^1, Q^2$  unabhängig voneinander einen zweibindigen Rest,

A, P unabhängig voneinander eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung aufnehmen kann,

bedeuten mit der Maßgabe, daß die Absorptionsmaxima der Reste  $-Q^1-A$  und  $-Q^2-P$  mindestens 200, vorzugsweise mindestens 500 und maximal  $10\,000$ , vorzugsweise maximal  $9000\text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernt sind.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist die Erkenntnis, daß die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymeren umso besser sind, je ähnlicher die endständigen Gruppen  $-Q^1-A$  und  $-Q^2-P$  einander werden. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf ihre elektronische Konfiguration. Die Übereinstimmung der Orbitalsymmetrie der beiden Gruppen soll groß, aber nicht 100% sein. Durch die Anregung der längerwellig absorbierenden Gruppe in den ersten angeregten elektronischen ( $^1\text{S}_0$ )-Zustand werden die Orbitalsymmetrien der Gruppen A und P näherungsweise antisymmetrisch.

Die Funktion der Reste  $T^1$  und  $T^2$  besteht in der Gewährleistung eines bestimmten Abstandes der Seitengruppenenden von der als Rückgrat wirkenden Kette. Sie werden deshalb auch "Spacer" genannt.

Die Reste  $Q^1$  und  $Q^2$  verbinden die Endgruppen A bzw. P mit den Spacern  $T^1$  bzw.  $T^2$ , die ihrerseits über das Verbindungsglied  $S^1$  bzw.  $S^2$  die Verbindung zur Hauptkette herstellen. Das besondere der Gruppen  $Q^1$  und  $Q^2$  ist ihr Einfluß

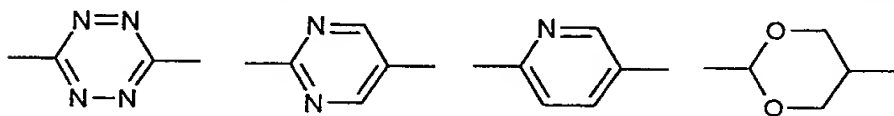
sowohl auf A und P einerseits als auch auf T<sup>1</sup> und T<sup>2</sup> andererseits. Den Resten Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> kommt deshalb ganz besondere Bedeutung zu: So kann eine Ähnlichkeit der Konfiguration, gepaart mit einer relativ ähnlichen Lage der Absorptionsmaxima von -Q<sup>1</sup>-A und -Q<sup>2</sup>-P beispielsweise dadurch erreicht werden, daß identische Reste A und P durch unterschiedliche Reste Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> unterschiedlich stark polarisiert werden.

Bevorzugte Reste Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> umfassen unabhängig voneinander die Gruppen -S-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -COO-, -OCO-, -CONR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>CO-, -NR<sup>1</sup>-, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> mit m = 1 oder 2, einen zweibindigen 6-Ring mit gegebenenfalls 1 bis 2 N-Atomen (wobei dann die Anknüpfung an die Reste T<sup>1</sup> und A bzw. T<sup>2</sup> und P über diese N-Atome erfolgt) und die Gruppe Z<sup>1</sup>-X-Z<sup>2</sup>, worin

Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander die Gruppen -S-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -COO-, -OCO-, -CONR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>CO-, -NR<sup>1</sup>-, -N=N-, -CH=CH-, -N=CH-, -CH=N- oder die Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> mit m = 1 oder 2 und

X den Naphthalinrest, einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ring, die Gruppe (CH=CH)<sub>m</sub> mit m = 1 oder 2 oder eine direkte Bindung bedeuten.

Besonders bevorzugte Reste X umfassen 2,6-Naphthylen und 1,4-Phenylen und heterocyclische Reste der Strukturen



Steht X für ein 5-gliedriges Ringsystem, so kann dies carbocyclisch oder – bevorzugt – heteroaromatisch sein und bis zu 3 Heteroatome, vorzugsweise aus der Reihe S, N, O, enthalten. Geeignete Vertreter sind beispielsweise Thiophen, Thiazol, Oxazol, Triazol, Oxadiazol und Thiadiazol. Heterocyclen mit 2 Heteroatomen sind besonders bevorzugt.

Wenn X für die Gruppe (CH=CH)<sub>m</sub> steht, hat m vorzugsweise den Wert 1.

Steht X für eine direkte Bindung, gelangt man beispielsweise zu Oxalsäure- oder Harnstoffderivaten oder zu Carbamaten (Z ausgewählt aus Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup>).

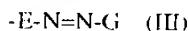
Die bevorzugten Bedeutungen von Z<sup>1</sup>-X-Z<sup>2</sup> sind Benzoessäureamid- und Benzoessäureesterreste des Typs -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO-, -NR<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-NR<sup>1</sup>- sowie Fumarsäureester- und -amidreste des Typs -OCO-CH=CH-OCO- und -NR<sup>1</sup>-CO-CH=CH-CO-NR<sup>1</sup>-.

Besonders bevorzugt stehen Q<sup>1</sup> für die Gruppen -Z<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=N- und Q<sup>2</sup> für die Gruppe -Z<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-NH-.

Die Gruppen -Q<sup>1</sup>-A sollen Absorptionsmaxima im Wellenzahlenbereich von 15 000 bis 28 000 cm<sup>-1</sup> und die Gruppen -Q<sup>2</sup>-P sollen Absorptionsmaxima im Wellenzahlenbereich von 16 000 bis 29 000 cm<sup>-1</sup> besitzen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden A und P sowie Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> so definiert, daß die längerwellig absorbierende Einheit -Q<sup>1</sup>-A, die kürzerwellig absorbierende Einheit -Q<sup>2</sup>-P genannt wird.

Bevorzugte Reste A und P umfassen ein- und mehrkernige Reste, wie z. B. Zimtsäure-, Biphenyl-, Stilben- und Azofarbstoffreste, Benzoessäureanilide oder Analoga heterocyclischer Art, vorzugsweise Monoazofarbstoffreste.

Besonders bevorzugte Reste A und P entsprechen der Formel



worin

G einen einbindigen aromatischen oder heterocyclischen Rest und

E einen zweibindigen aromatischen oder heterocyclischen Rest bedeuten.

Für E geeignete aromatische Reste enthalten vorzugsweise 6 bis 14 C-Atome im aromatischen Ring, der durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Acylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

Für E geeignete heterocyclische Reste enthalten vorzugsweise 5 bis 14 Ringatome, von denen 1 bis 4 Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel sind, wobei das heterocyclische Ringsystem durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Acylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

Für G geeignete aromatische Reste enthalten vorzugsweise 6 bis 14 C-Atome im aromatischen Ring, der durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Acylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-carbonylamino, Pyridyl-carbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylsulfonylamino, Mono- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

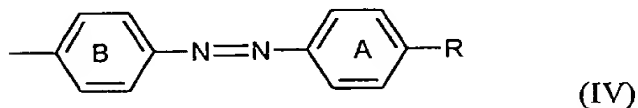
Für G geeignete heterocyclische Reste enthalten vorzugsweise 5 bis 14 Ringatome, von denen 1 bis 4 Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel sind, wobei das heterocyclische Ringsystem durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Al-

koxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Acylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl-amino, Mono- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

Solfern die Reste E oder G mehrfach substituiert sind, richtet sich die Anzahl der Substituenten jeweils nach der Anzahl der möglichen Substitutionspositionen, der Möglichkeit des Einbaus der Substituenten und den Eigenschaften der substituierten Systeme. Die Aryl- und Acylreste können gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino substituiert sein.

Besonders bevorzugte Reste -E-N=N-G enthalten entweder einen aromatischen Rest und einen heterocyclischen Rest (d. h. entweder E oder G sind aromatisch, der andere Rest heterocyclisch) oder zwei aromatische Reste (d. h. sowohl E als auch G sind aromatisch).

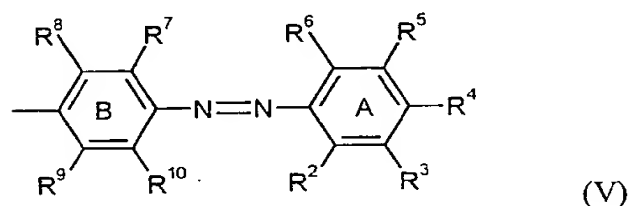
Die bevorzugten Reste -E-N=N-G sind Azobenzolreste der Formel



worin

R für Nitro, Cyano, Benzanido, p-Chlor-, p-Cyano- oder p-Nitrobenzanido steht und die Ringe A und B zusätzlich substituiert sein können.

Besonders bevorzugte Reste A und P entsprechen der Formel



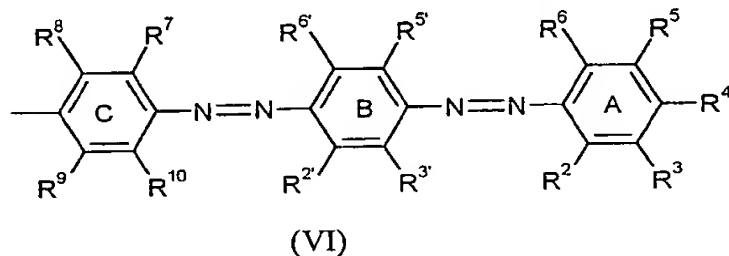
worin

R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff- Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methoxy, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, vorzugsweise Nitro, Cyano oder p-Chlor-, p-Cyano-, p-Nitrobenzanido stehen mit der Maßgabe, daß mindestens einer dieser Reste ungleich Wasserstoff ist, und

R<sup>7</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

Bei Mehrfachsubstitution des Rings A sind die 2,4- und 3,4-Positionen bevorzugt.

Andere bevorzugte Reste A und P entsprechen der Formel

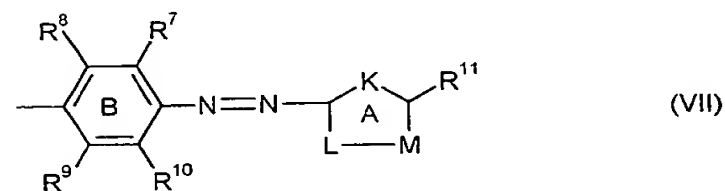


worin

R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bis R<sup>10</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und

R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> die Bedeutungen von R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> – aber unabhängig von diesen – besitzen.

Andere bevorzugte Reste A bzw. P entsprechen der Formel



worin

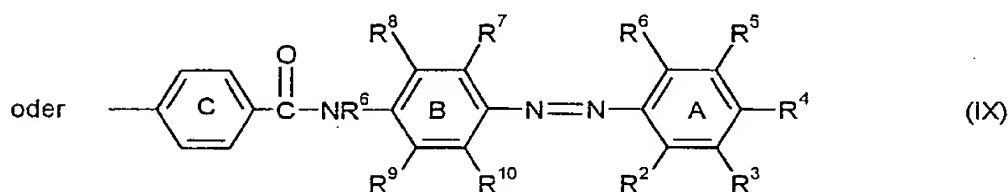
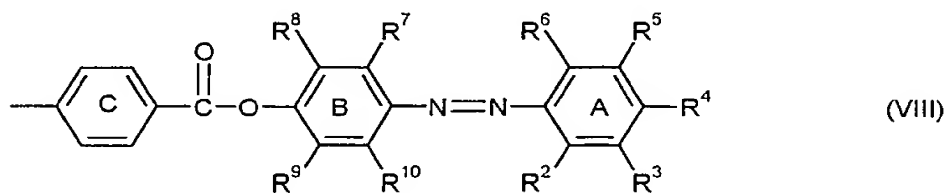
K, L, M unabhängig voneinander die Atome N, S, O oder gegebenenfalls -CH<sub>2</sub>- oder -CH= bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens eines der Glieder K, L, M ein Heteroatom ist und der Ring A gesättigt ist oder 1 oder 2 Doppelbindungen

enthält, und

$R^7$  bis  $R^{11}$  unabhängig voneinander die oben für  $R^7$  bis  $R^{10}$  angegebenen Bedeutungen besitzen.

Der Ring A steht vorzugsweise für einen Thiophen-, Thiazol-, Oxazol-, Triazol-, Oxadiazol- oder Thiadiazolrest.

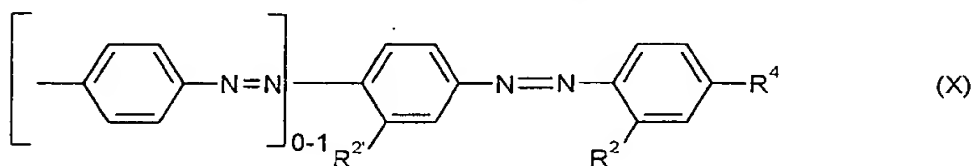
Bevorzugte Reste -Q<sup>1</sup>-A und -Q<sup>2</sup>-P entsprechen den Formeln



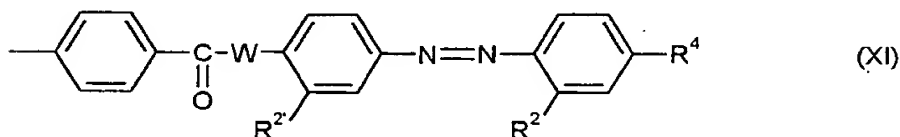
worin

$R^1$  bis  $R^{10}$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Bevorzugte Gruppen A und P entsprechen den Formeln



und



worin

$R^2$  Wasserstoff oder Cyano,

$R^2$  Wasserstoff oder Methyl,

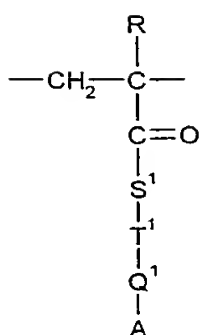
W Sauerstoff oder  $NR^1$  und

$R^4$  Cyano oder Dimethylamino bedeuten.

Den obigen Formeln gemeinsam ist, daß Substitutionen in 4-, 2,4- und 3,4-Position des Ringes A besonders bevorzugt sind.

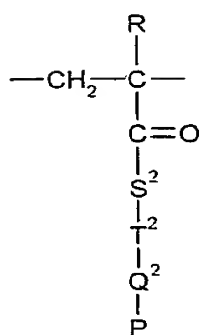
Für diese bevorzugten Gruppen A und P bevorzugte Gruppen -S<sup>1</sup>-T<sup>1</sup>-Q<sup>1</sup>- bzw. -S<sup>2</sup>-T<sup>2</sup>-Q<sup>2</sup>- entsprechen den Formeln -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- und -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NR<sup>1</sup>-.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polymeren enthalten allein wiederkehrende Einheiten mit den Seitengruppen I und II, und zwar vorzugsweise solche der Formeln



(XII)

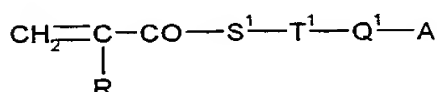
und



(XIII)

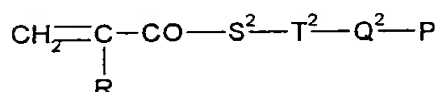
mit R = H oder - vorzugsweise - Methyl.

Die entsprechenden bevorzugten Monomeren zur Einführung der Seitengruppen I und II entsprechen also den Formeln



(XIV)

und



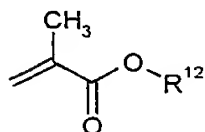
(XV).

Die Seitengruppen (I) und (II) sind also vorzugsweise an (Meth-)Acryloylgruppen  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CO}-$  mit R = Wasserstoff oder Methyl angebunden.

Vorzugsweise wird die Hauptkette der Seitengruppenpolymeren von Monomeren, die die Seitengruppen (I) tragen, von Monomeren, die die Seitengruppe (II) tragen und gegebenenfalls weiteren Monomeren gebildet, wobei insbesondere der Anteil der Monomeren, die die Seitengruppe (I) aufweisen, 10 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 70 Mol-%, der Anteil der Monomeren, die die Seitengruppe (II) aufweisen, 5 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 80 Mol-%, und der Anteil der weiteren Monomeren 0 bis 50 Mol-% betragen, jeweils bezogen auf die Summe sämtlicher eingebauter Monomereinheiten.

Als "weitere" wiederkehrende Einheiten kommen alle Bausteine in Betracht, die sich chemisch in das Seitengruppenpolymer einbauen lassen. Sie dienen im wesentlichen lediglich dazu, die Konzentration der Seitengruppen I und II im Polymer zu verringern und bewirken also quasi einen "Verdünnungs"effekt. Im Falle von Poly(meth)acrylaten umfassen die "weiteren" Monomeren ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Monomere, die bevorzugt  $\alpha$ -substituierte Vinylgruppen oder  $\beta$ -substituierte Allylgruppen tragen, bevorzugt Styrol; aber auch beispielsweise kernchlorierte und -alkylierte bzw. -alkenylierte Styrole, wobei die Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome und die Alkenylgruppen 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten können, wie z. B. Vinyltoluol, Divinylbenzol,  $\alpha$ -Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Chlorstyrol; Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Vinylacetat; Vinylpyridin, Vinylnaphthalin, Vinylcyclohexan, Acrylsäure und Methacrylsäure und/oder ihre Ester (vorzugsweise Vinyl-, Allyl- und Methallylester) mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, ihre Amide und Nitrile, Maleinsäureanhydrid, -halb- und -diester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, -halb- und -diamide und cyclische Imide wie N-Methylmaleinimid oder N-Cyclohexylmaleinimid; Allylverbindungen wie Allylbenzol und Allylester, wie Allylacetat, Phthalsäurediallylester, Isophthalsäurediallylester, Fumarsäurediallylester, Allylcarbonate, Diallylcarbonate, Triallylphosphat und Triallylcyanurat.

Bevorzugte "weitere" Monomere entsprechen der Formel



(XVI)

worin

R<sup>12</sup> für einen gegebenenfalls verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest oder einen wenigstens einen weiteren Acrylrest enthaltenden Rest steht.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können auch mehr als eine Seitengruppe, die unter die Definition von (I) fällt, oder mehr als eine Seitengruppe, die unter die Definition von (II) fällt, oder mehrere Seitengruppen sowohl der Definition von (I) als auch von (II) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen  $T_g$  von mindestens 40°C. Die Glasübergangstemperatur kann beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406 bis 410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen im allgemeinen ein als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5000 bis 2 000 000, vorzugsweise 8000 bis 1 500 000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).

Die Strukturelemente mit hoher Formanisotropie und hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit sind die Voraussetzung für hohe Werte der optischen Anisotropie. Durch die Struktur der Polymeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente (I) und (II) so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der Seitengruppen bewirkt wird.

In die optisch isotropen, amorphen erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich durch Bestrahlung mit polarisiertem Licht extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induzieren. Die gemessenen Werte der Doppelbrechungsänderung  $\Delta n$  liegen zwischen 0,05 und 0,8.

Als Licht wird vorzugsweise linear polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande der Seitengruppen liegt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, in die mit polarisiertem Licht Doppelbrechungsänderungen  $\Delta n$  von über 0,15, vorzugsweise über 0,2, insbesondere über 0,4 eingeschrieben werden können. Die Bestimmung des Wertes  $\Delta n$  soll dabei, wie nachfolgend beschrieben, erfolgen:

Zunächst bestimmt man an den beiden Homopolymerisaten jeweils das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max 1}$  bzw.  $\lambda_{\max 2}$ . Durch Bestrahlen eines Films des zu testenden Copolymerisats mit linear polarisiertem Licht einer Wellenlänge von  $(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2}) : 2$  erzeugt man eine Doppelbrechungsänderung. Dazu werden die Proben in Richtung der Flächennormalen mit polarisiertem Licht bestrahlt. Die Leistung der Lichtquelle soll 1000 mW/cm<sup>2</sup> betragen; für den Fall, daß das Copolymerisat unter diesen Bedingungen zerstört wird, setzt man die Leistung der Lichtquelle in 100 mW-Stufen solange herab, bis das Copolymerisat durch die Bestrahlung nicht mehr zerstört wird. Die Bestrahlung wird fortgeführt, bis sich die Doppelbrechung nicht mehr ändert. Die Messung der erzeugten Doppelbrechungsänderung erfolgt mit einer Auslesezellenlänge von  $[(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2}) : 2] + 350 \pm 50$  nm. Die Polarisation des Meßlichts soll einen Winkel von 45°, relativ zur Polarisationsrichtung des einschreibenden Lichts, bilden.

Die Herstellung der Seitengruppenmonomeren und ihre Polymerisation können nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden; vgl. beispielsweise Makromolekulare Chemie 187, 1327–1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987), DD 276 297, DE-OS 28 31 909 und 38 08 430. Die erfindungsgemäßen Polymeren werden im allgemeinen durch radikalische Copolymerisation der Monomeren in geeigneten Lösungsmitteln, wie z. B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketonen wie Aceton oder Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid in Gegenwart radikalliefernder Polymerisationsinitiatoren, wie z. B. Azobis(isobutyronitril) oder Benzoylperoxid, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 70°C, möglichst unter Wasser- und Luftausschluß hergestellt. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z. B. Methanol erfolgen. Die Produkte können durch Umfällen, z. B. mit Chloroform/Methanol gereinigt werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung der Seitengruppenpolymeren durch Copolymerisation der entsprechenden Monomeren.

Die Herstellung isotroper Filme gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoating, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfließen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als selbsttragende Filme durch Gießen oder Extrudieren herstellen. Solche Filme lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d. h. durch eine Abkühlungsrate von  $> 100$  K/min; oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssig-kristallinen Polymeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

Die Schichtdicke solcher Filme liegt vorzugsweise zwischen 0,1 µm und 100 µm, insbesondere zwischen 0,1 und 5 µm.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind also Filme (sowohl selbsttragende als auch solche in Form von Beschichtungen) aus den beschriebenen Polymeren sowie mit diesen Filmen beschichtete Träger.

Die erfindungsgemäßen Seitengruppenpolymeren sind im glasartigen Zustand der Polymeren optisch isotrop, amorph, transparent und nicht-lichtstreuend und können selbsttragende Filme bilden.

Vorzugsweise werden sie aber auf Trägermaterialien, beispielsweise Glas oder Kunststoffolien, aufgebracht. Dies kann durch verschiedene an sich bekannte Techniken geschehen, wobei das Verfahren danach ausgewählt wird, ob eine dicke oder dünne Schicht gewünscht wird. Dünne Schichten können z. B. durch Spincoaten oder Rakeln aus Lösungen oder der Schmelze, dickere durch Füllen von vorgefertigten Zellen, Schmelzpressen oder Extrudieren erzeugt werden.

Die Polymeren lassen sich zur digitalen oder analogen Datenspeicherung im weitesten Sinne, beispielsweise zur optischen Signalverarbeitung, zur Fourier-Transformation und -Faltung oder in der kohärenten optischen Korrelationstechnik, verwenden. Die laterale Auflösung wird durch die Wellenlänge des Einschreiblichts begrenzt. Sie erlaubt eine Pixelgröße von 0,45 bis 3000 µm, bevorzugt ist eine Pixelgröße von 0,5 bis 30 µm.

Diese Eigenschaft macht die Polymeren zur Verarbeitung von Bildern und zur Informationsverarbeitung mittels Hologrammen besonders geeignet, deren Reproduktion durch Ausleuchten mit einem Referenzstrahl erfolgen kann. Analog läßt sich das Interferenzmuster zweier monochromatischer kohärenter Lichtquellen mit konstanter Phasenbeziehung speichern. Entsprechend lassen sich dreidimensionale holographische Bilder speichern. Das Auslesen erfolgt durch Beleuchtung des Hologramms mit monochromatischem, kohärentem Licht. Durch den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Vektor des Lichts und der damit verbundenen Vorzugsrichtung im Speichermedium läßt sich eine höhere Spei-

cherdichte als bei einem rein binären System erzeugen. Bei der analogen Speicherung können Werte der Grauskala kontinuierlich und orts aufgelöst eingestellt werden. Das Auslesen analog gespeicherter Information geschieht im polarisierten Licht, wobei man je nach Stellung der Polarisatoren das positive oder das negative Bild hervorholen kann. Hierbei kann einerseits der durch die Phasenverschiebung von ordentlichem und außerordentlichem Strahl erzeugte Kontrast des Films zwischen zwei Polarisatoren genutzt werden, wobei die Ebenen des Polarisators vorteilhaft einen Winkel von 45° zur Polarisationssebene des Einschreiblichts bilden und die Polarisationssebene des Analysators entweder senkrecht oder parallel zu der des Polarisators steht. Eine andere Möglichkeit besteht in der Detektion des durch induzierte Doppelbrechung verursachten Ablenkungswinkels des Leselichts.

Die Polymeren lassen sich als optische Komponenten verwenden, die passiv sein oder aktiv schaltbar sein können, insbesondere für holografische Optiken. So kann die hohe lichtinduzierte optische Anisotropie zur elektrischen Modulation der Intensität und/ oder des Polarisationszustandes von Licht genutzt werden. Entsprechend kann man aus einem Polymerfilm durch holografische Strukturierung Komponenten herstellen, die Abbildungseigenschaften haben, die mit Linsen oder Gittern vergleichbar sind.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung der beschriebenen Polymeren für optische Bauelemente.

Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich – falls nicht anders angegeben – jeweils auf das Gewicht.

## Beispiele

### Beispiel 1 Herstellung der Polymerisate

#### 1.1 Herstellung der Monomeren

##### 1.1.1 aus Methacrylchlorid

100 g N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin werden in 100 ml Chloroform gelöst. Man gibt bei 40°C unter Rühren tropfenweise 182,6 g Triethylamin und 137,2 g Methacrylchlorid langsam hinzu und rührt bei 40°C über Nacht. Danach versetzt man die Reaktionslösung mit 500 ml Chloroform und schüttelt 5 mal mit je 200 ml Wasser aus. Die organische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, mit Kupfer(II)chlorid versetzt und nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Der Methacrylester des Hydroxyethyl-anilins geht bei 127–130°C/55 mbar als wasserklare Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt 49,5 g.

##### 1.1.2 aus Methacrylsäure

In eine Lösung aus 100 ml N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin, 265 ml Methacrylsäure und 26,5 g Hydrochinon in 398 ml Chloroform werden bei Raumtemperatur unter Rühren 50 ml konz. Schwefelsäure getropft. Nach dem Stehen über Nacht wird aufgeheizt und das Reaktionswasser azeotrop entfernt. Nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter wässriger Sodalösung ein pH von 7 bis 8 eingestellt, und das Produkt wird aus dieser Lösung durch Ausschütteln mit Ether extrahiert. Man verfährt wie oben angegeben weiter und erhält eine Ausbeute von 56 g.

##### 1.1.3 Monomer mit der Endgruppe -A

7,15 g 2,4-Dicyanoanilin werden bei 0 bis 5°C in einer Lösung aus 100 ml Eisessig, 20 ml Phosphorsäure und 7,5 ml Schwefelsäure mit 24 g Nitrosylschwefelsäure diazotiert und 1 h nachgerührt. Man gibt die Reaktionsmischung zu einer Lösung von 15,3 g N-Methyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)-anilin und 1,5 g Harnstoff in 60 ml Eisessig, wobei die Temperatur auf 10°C gehalten wird. Nach kurzem Nachrühren wird die Reaktionsmischung mit Soda auf einen pH-Wert von 3 gestellt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 14,4 g eines roten Feststoffs, der ohne weitere Reinigung weiter verwendet wird.

##### 1.1.4 Monomer mit der Endgruppe -P

Zu einer Lösung von 33 g 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid in 100 ml Dioxan werden 27,6 g 4-Amino-2',4'-dicyano-azobenzol in 500 ml Dioxan gegeben, 2 h gerührt und das Produkt durch Eingießen der Lösung in 2 l Wasser gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Dioxan gereinigt. Die Ausbeute beträgt 30,4 g an orangefarbenen Kristallen mit einem Fp. von 215–217°C.

#### 1.2 Herstellung des Copolymerisats

2,7 g Monomer 1.1.3 und 5,19 g Monomer 1.1.4 werden in 75 ml DMF unter Argon als Schutzgas mit 0,39 g Azobis(isobutyronitril) als Polymerisationsinitiator bei 70°C zur Polymerisation gebracht. Nach 24 h wird filtriert, das DMF abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung nicht umgesetzter Monomere mit Methanol ausgekocht und bei 120°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 7,18 g eines amorphen Copolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur von 144°C, dessen optische Eigenschaften in Beispiel 3.5 angegeben sind.

Zur Herstellung weiterer Copolymerisate verfährt man analog.



## Variation des Abstands der Absorptionsmaxima

Herstellung der Meßproben: 2 × 2 cm große Glasplättchen der Dicke 1,1 mm werden in einem Spincoater (Bauart Süß RC 5) placent und mit 0,2 ml einer Lösung von 150 g der nachfolgend angegebenen Polymerisate in 1 l absolutem Tetrahydrofuran bei 2000 U/min in 10 sec beschichtet. Die Schicht ist 0,9 µm dick, transparent und amorph. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint die Fläche bei Tageslicht gleichmäßig dunkel. Anzeichen für polarisierende Bereiche werden nicht beobachtet.

Die Meßplättchen werden mit einem Ar-Ionen Laser mit einer Leistung von 250 mW/cm<sup>2</sup> bei einer Wellenlänge von 514 nm belichtet, wobei sich eine Doppelbrechung aufbaut. Die maximal erreichbare Doppelbrechung Δn in der Polymerschicht wird in zwei Schritten bestimmt:

Zuerst wird der maximale induzierbare Gangunterschied Δλ, der zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Aufhellung erzeugt, durch eine Messung mit einem Ehringhaus-Kompensator bestimmt. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch die Kompensation der Aufhellung. Dies geschieht durch Drehung eines in den Strahlengang gebrachten Quarzkristalls, der die optische Weglänge und damit den Gangunterschied ändert. Man ermittelt nun den Gangunterschied, bei dem die Aufhellung vollständig kompensiert wird. Die Messung muß mit Licht einer Wellenlänge vorgenommen werden, die außerhalb des Absorptionsbereichs der Verbindungen liegt, um Resonanzeffekte zu vermeiden. In der Regel genügt ein He-Ne-Laser der Emissionswellenlänge 633 nm, bei langwelligen Absorptionen wird mit Licht eines Diodenlasers der Wellenlänge 820 nm gemessen. Die verwendete Auslesewellenlänge ist in den folgenden Tabellen unter der Spaltenüberschrift "λ" angegeben.

In einem zweiten Schritt wird die Schichtdicke des Polymers mit einem mechanisch wirkenden Schichtdickenmeßgerät (Alphastep 200; Hersteller: Tencor Instruments) gemessen.

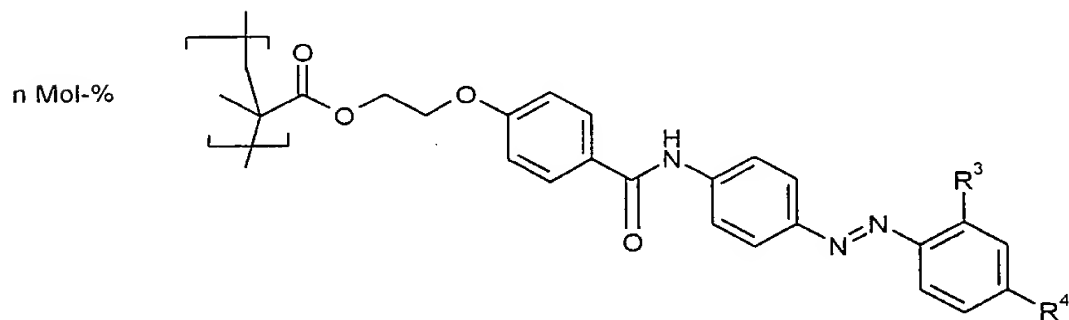
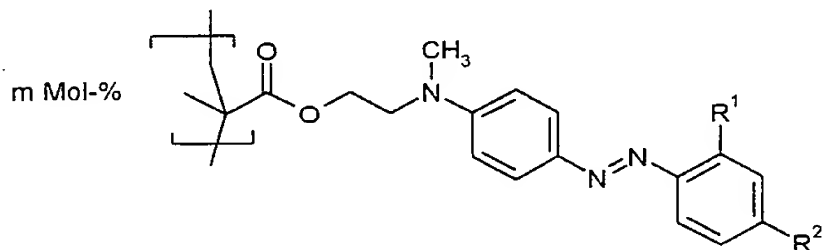
Die Doppelbrechungsänderung Δn wird aus dem Quotienten des Gangunterschieds Δλ und der Schichtdicke d bestimmt:

$$\Delta n = \frac{\Delta \lambda}{d}$$

Die Bestimmung der Absorptionsmaxima geschieht durch Auswerten der UV/Vis-Absorptionsspektren. Bei extremen Mischungen kann es vorkommen, daß nur noch ein Peak auswertbar ist. In solchen Fällen muß man den nicht ablesbaren Wert mit dem aus dem entsprechenden 1 : 1-Copolymerisat substituieren.

Zur Herstellung der Verbindungen und Messung der Daten verfährt man in den folgenden Beispielen analog.

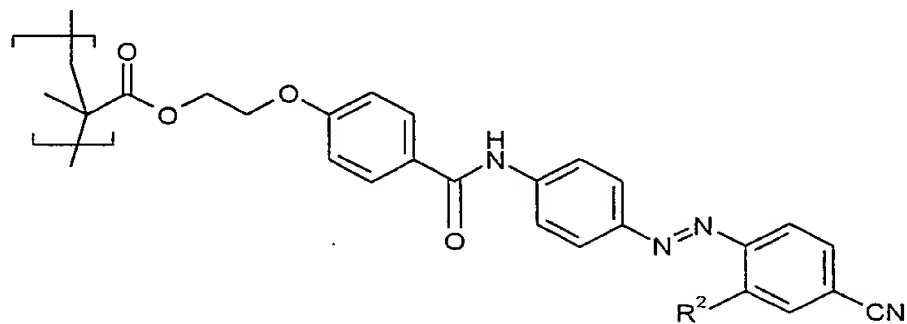
Man erhält für den Fall T<sup>1</sup>=T<sup>2</sup>; Q<sup>1</sup> ≠ Q<sup>2</sup>, A ≠ P:



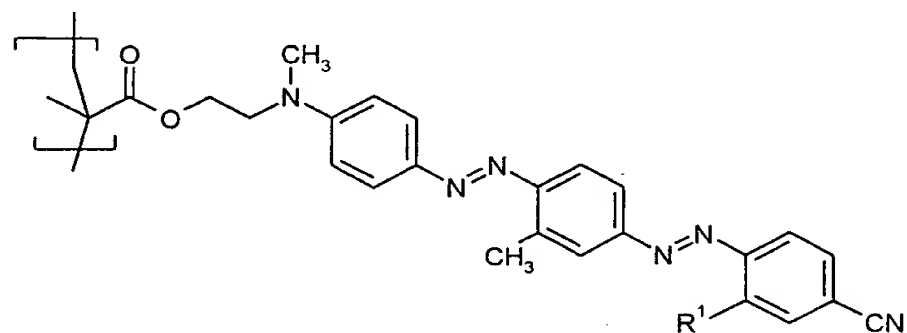
Formel 2

Beispiel	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	$mW/cm^2$	$\lambda[nm]$
$R^1=H; R^2=CN; R^3=CN; R^4=CN$								
2.1	22 900	25 300	2 600	0,110	70	30	250	820
$R^1=CN; R^2=CN; R^3=H; R^4=CN$								
2.2	20 300	27 100	6 800	0,183	60	40	60	633
2.3	20 400	26 700	6 300	0,136	40	60	60	633
$R^1=H; R^2=NO_2; R^3=H; R^4=CN$								
2.4	21 400	27 000	5 600	0,176	40	60	60	633
$R^1=NO_2; R^2=NO_2; R^3=CN; R^4=CN$								
2.5	19 300	25 600	6 300	0,190	70	30	250	820
$R^1=NO_2; R^2=NO_2; R^3=H; R^4=NO_2$								
2.6	18 000	26 700	8 700	0,075	70	30	250	820

m Mol-%

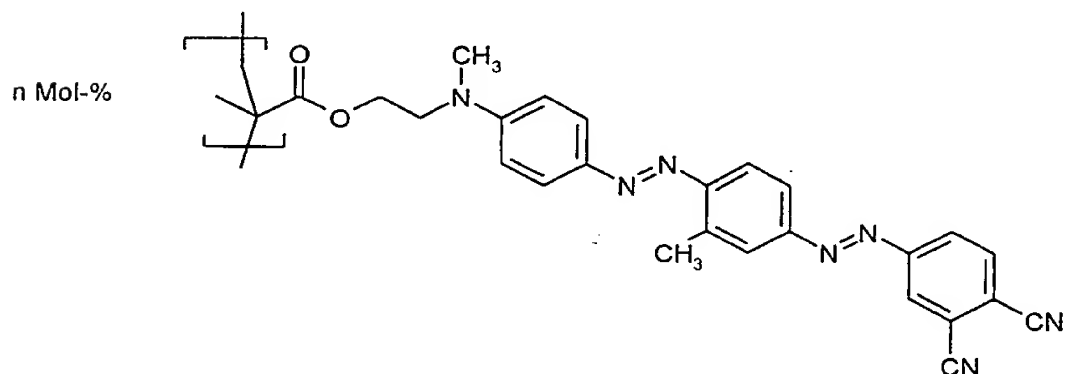
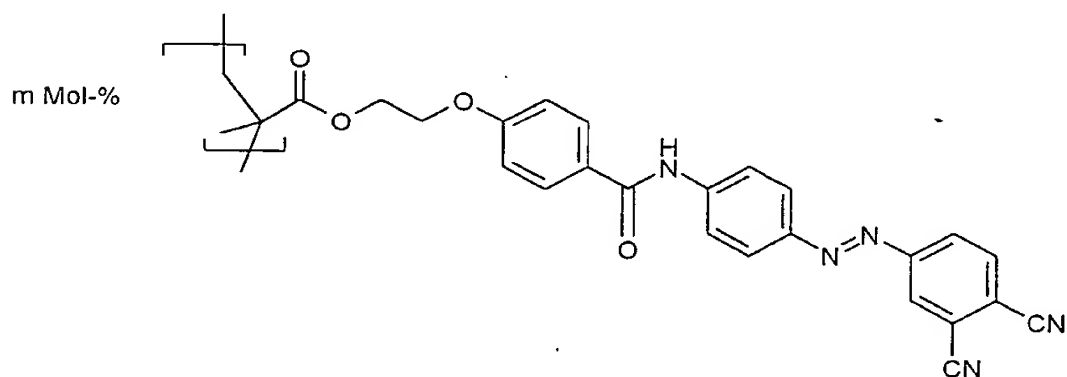


n Mol-%



Formel 3

Beispiel	$\nu_A$	$\nu_P$	$\Delta\nu_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
$R^1=R^2=H$								
2.7	19 400	27 900	8 300	0,197	50	50	250	820
$R^1=H; R^2=CN$								
2.8	20 000	25 400	5 400	0,287	70	30	250	820
$R^1=CN; R^2=CN$								
2.9	19 000	25 900	6 900	0,295	60	40	250	820
$R^1=CN; R^2=H$								
2.10	19 000	27 400	8 200	0,451	60	40	250	820

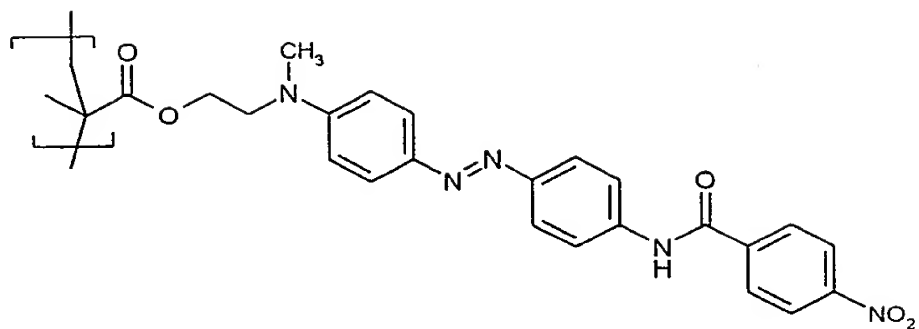


Formel 4

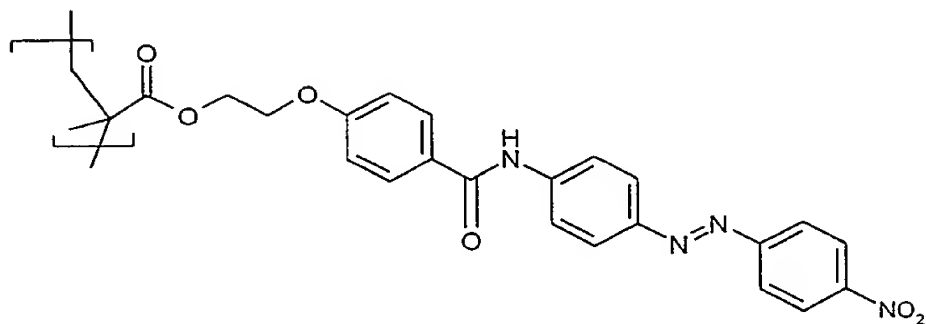
Beispiel	$\nu_A$	$\nu_P$	$\Delta\nu_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
2.11	19 200	27 800	8 600	0,148	50	50	250	820

Formel 5

n Mol-%

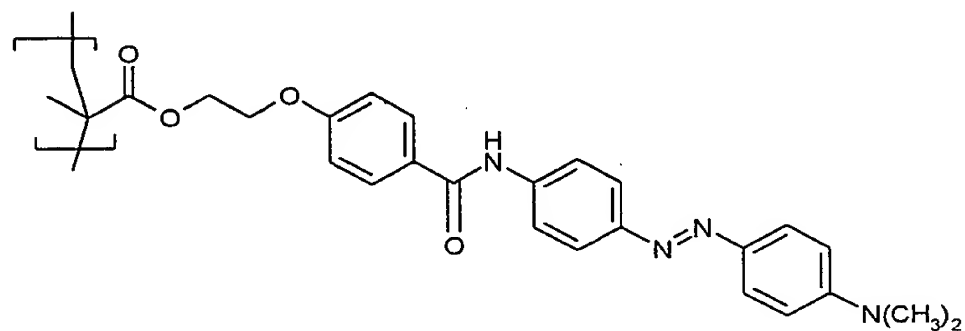


m Mol-%

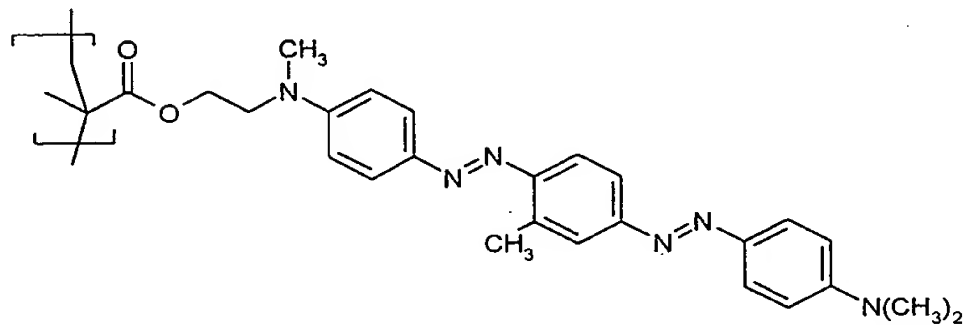


Beispiel	$\nu_A$	$\nu_P$	$\Delta\nu_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
2.12	20 700	26 000	5 300	0,120	50	50	250	820

m Mol-%



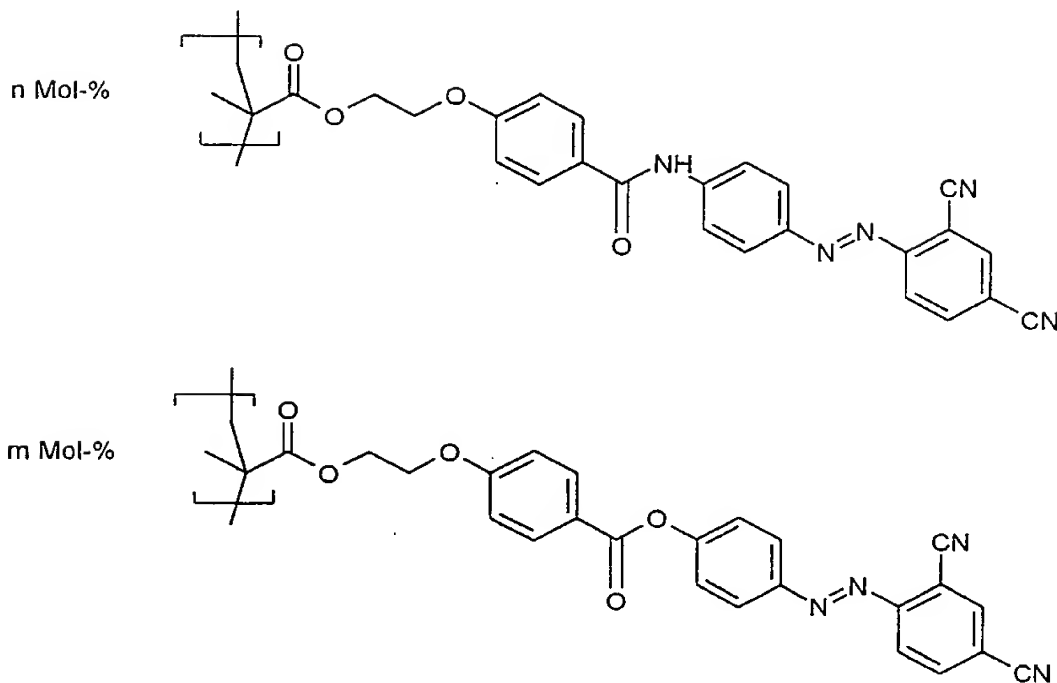
m Mol-%



Formel 6

Beispiel	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
2.13	18 900	23 400	4 500	0,250	50	50	250	820

Beispiel 3  $T^1=T^2; Q^1 \neq Q^2, A = P$

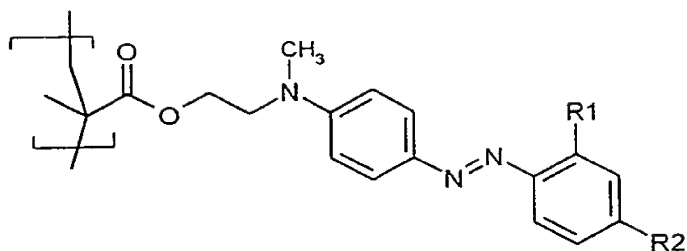


### Formel 7

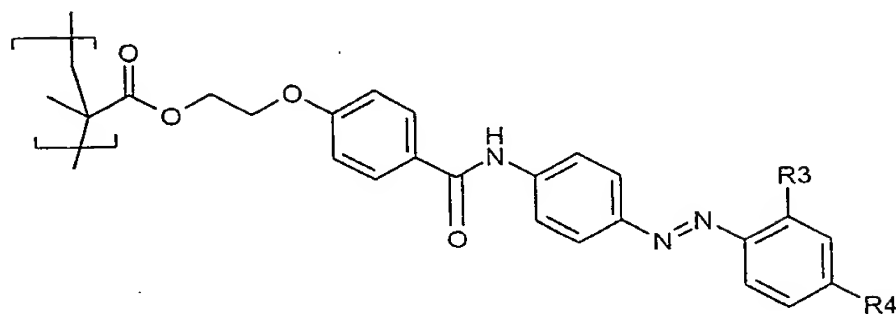
Analog Beispiel 1 wird ein Copolymerisat der Formel 7 hergestellt und entsprechend Beispiel 2 eine Probe gefertigt und gemessen. Man erhält eine Doppelbrechungsänderung  $\Delta n$ , eingeschrieben bei 488 nm wie folgt:

Beispiel	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
3.1	25 000	28 000	3 000	0,232	50	50	250	633

n Mol-%



m Mol-%

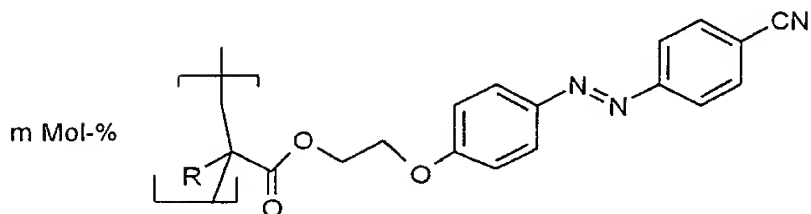
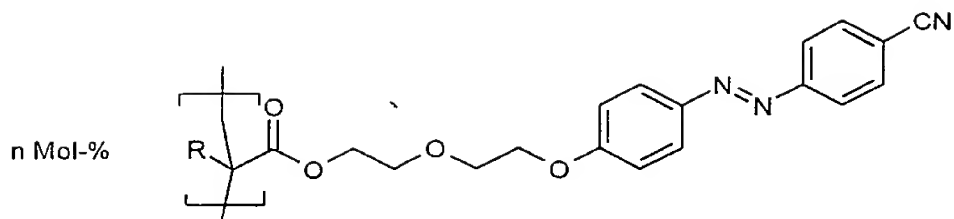


Formel 8

Beispiel	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CN}$								
3.2	20 400	25 800	5 400	0,175	10	90	60	633
3.3	20 400	25 400	5 000	0,197	20	80	60	633
3.4	20 400	25 300	4 900	0,414	30	70	60	633
3.5	20 400	25 000	4 600	0,158	40	60	60	633
$R^1 = R^3 = \text{H}; R^2 = R^4 = \text{NO}_2$								
3.6	19.200	26.700	7.500	0,171	70	30	250	820
3.7	19.800	25.600	5.800	0,145	50	50	250	820
3.8	21.300	25.000	2.700	0,116	30	30	250	820

Beispiel 4  $T^1 \neq T^2$ ;  $Q^1 = Q^2$ ,  $A = P$ 

Analog Beispiel 1 wird ein Copolymerisat der Formel

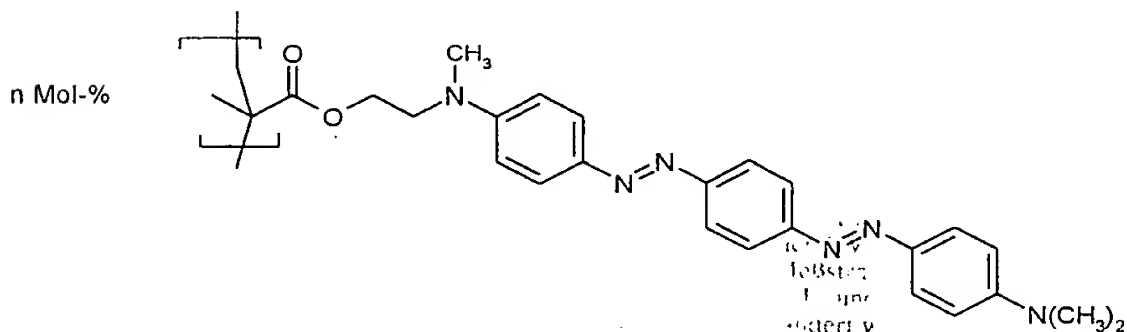
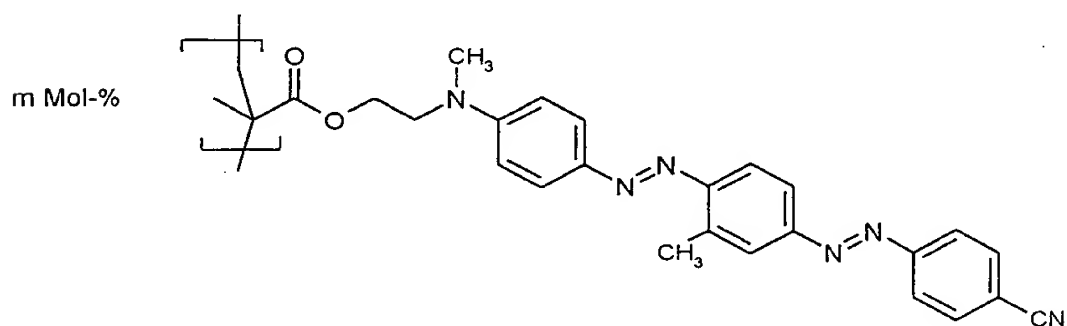


Formel 9

hergestellt.

Beispiel	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	$mW/cm^2$	$\lambda[nm]$
<b>R=CH<sub>3</sub></b>								
4.1	27 000	27 400	400	0,103	60	40	200	633
<b>R=H</b>								
4.2	27 600	28 300	500	0,104	60	40	200	633

Beispiel 5  $T^1=T^2$ ;  $Q^1=Q^2$ ,  $\Lambda \neq P$



Beispiel	$v_A$	$v_P$	$\Delta v_{P-A}$	$\Delta n$	m	n	mW/cm <sup>2</sup>	$\lambda$ [nm]
5.1	21 600	23 400	1 800	0,211	50	50	60	633

## Beispiel 6 Wärmefestigkeit

Glasplättchen der Größe  $2 \times 2$  cm werden wie in Beispiel 1 beschrieben mit einem Polymer gemäß Beispiel 3.3 beschichtet und 11 Felder (flatfields) so eingeschrieben, daß eine Reihe ansteigender Transmission zwischen ca. 0 und 82% mit ungefähr gleichem Abstand entsteht. Die Transmission wird unmittelbar nach dem Einschreiben bestimmt. Sie definiert den Ausgangszustand. Man läßt diese Probe 2 Monate bei Raumtemperatur ohne weiteren Schutz abgedunkelt liegen. Danach lagert man je ein weiteres dieser Plättchen 24 h bei 60°C, 80°C und 120°C in einem Trockenschrank und bestimmt die Transmission erneut. Man erhält so 4 Wertereihen, die mit dem Ausgangszustand verglichen werden. In der folgenden Tabelle 1 sind die Werte für die Transmission angegeben:

Tabelle 1

Ausgangs- zustand	2 Mt./ 20°C	24 h/ 60°C	24 h/ 80°C	24 h/ 120°C
82	75,4	68,9	83,6	72,2
73,8	67,2	65,6	75,4	68,9
65,6	60,7	59,0	64,0	54,1
50,8	45,9	52,5	55,8	49,2
54,1	45,9	52,5	55,8	44,3
19,7	24,6	29,5	37,7	19,7
32,8	21,3	24,6	29,5	16,4
19,7	14,8	14,8	26,2	16,4
9,8	9,8	13,1	16,4	11,5
6,6	6,6	11,5	11,5	9,8
0	0	6,6	8,2	4,9

In der ersten Spalte sind die Werte für die frisch hergestellte Probe bei Raumtemperatur gemessen angegeben, in Spalte 2 ist die gleiche Messung nach 2 Monaten Lagerzeit wiederholt worden. Die übrigen Spalten entsprechen den Meßreihen nach Lagerung bei der in der ersten Zeile angegebenen Temperatur. Trägt man die Werte aus den Spalten 2 bis 5 gegen die in der Spalte 1 auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung 1. Die Graustufen verändern sich also nicht bei der Einwirkung erhöhter Temperatur.

## Patentansprüche

1. Polymere, die an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette Seitenketten unterschiedlicher Art tragen, die beide elektromagnetische Strahlung (mindestens für die eine Art: vorzugsweise der Wellenlänge des sichtbaren Lichts) absorbieren können mit der Maßgabe, daß die Absorptionsmaxima der unterschiedlichen Seitenketten mindestens 200 und maximal 10 000 cm<sup>-1</sup> voneinander entfernt sind.
2. Polymere nach Anspruch 1 mit Seitengruppen der Formeln

-S<sup>1</sup>-T<sup>1</sup>-Q<sup>1</sup>-A (I) und

-S<sup>2</sup>-T<sup>2</sup>-Q<sup>2</sup>-P (II),

worin

S<sup>1</sup>, S<sup>2</sup> unabhängig voneinander Sauerstoffs Schwefel oder NR<sup>1</sup>,

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

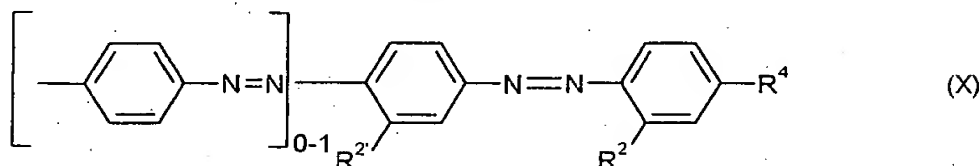


T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> unabhängig voneinander den Rest (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, der gegebenenfalls durch -O-, -NR<sup>1</sup>- oder -OSiR<sup>1</sup><sub>3</sub>O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann, die Zahlen 2, 3 oder 4.

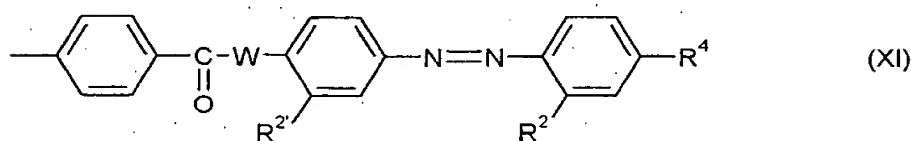
Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen zweibindigen Rest;

A, P unabhängig voneinander eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung aufnehmen kann, bedeuten.

3. Polymere nach Ansprüchen 1 und 2, wobei A und P den Formeln



und



entsprechen, worin

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Cyano,

R<sup>2'</sup> Wasserstoff oder Methyl,

W Sauerstoff oder NR<sup>1</sup> und

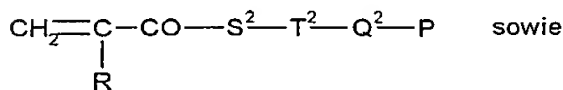
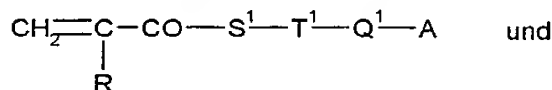
R<sup>4</sup> Cyano oder Dimethylamino bedeuten.

4. Polymere nach Ansprüchen 1 bis 3, worin die Gruppen -S<sup>1</sup>-T<sup>1</sup>-Q<sup>1</sup>- bzw. -S<sup>2</sup>-T<sup>2</sup>-Q<sup>2</sup>- den Formeln -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- und -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NR<sup>1</sup>- entsprechen.

5. Polymere nach Ansprüchen 1 bis 4, worin die Hauptkette ein Poly(meth)-acryloyl ist.

6. Polymere nach Ansprüchen 1 bis 5, in die mit polarisiertem Licht Doppelbrechungsänderungen Δ<sub>n</sub> von über 0,15 eingeschrieben werden können.

7. Verfahren zur Herstellung von Polymeren nach Ansprüchen 1 bis 6, wonach man Monomere der Formeln



gegebenenfalls weitere Monomere miteinander copolymerisiert.

8. Filme aus Polymeren nach Ansprüchen 1 bis 6.

9. Mit Filmen nach Anspruch 8 beschichtete Träger.

10. Verwendung von Polymeren nach Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung optischer Bauelemente.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

~~**BEST AVAILABLE COPY**~~